

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C01B 31/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02145547.3

[43] 公开日 2003 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 1424250A

[22] 申请日 2002.12.24 [21] 申请号 02145547.3

[71] 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁路 28 号

[72] 发明人 朱长纯 李 昕 刘君华 窦菊英

[74] 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司

代理人 李郑建

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 单温区电阻炉热解法生长并纯化碳纳米管的工艺

[57] 摘要

本发明公开了一种单温区电阻炉热解法生长并纯化碳纳米管的工艺,采用酞菁铁为催化剂,其升华温度为 540℃~550℃,碳纳米管在衬底上的生长温度为 850℃~900℃;常压下进行反应,包括基底预处理、碳纳米管薄膜生长、碳纳米管薄膜纯化等工艺步骤,得到直径为 20nm~50nm,管长几十微米的碳纳米管,碳纳米管薄膜的纯度以及场发射特性大幅度提高,有利于其在 FED 显示器和传感器领域的应用,本发明的单温区电阻炉热解法生长并纯化碳纳米管的工艺,可以在多种衬底上生长碳纳米管薄膜,可以对连同衬底在内的碳纳米管薄膜进行纯化,该纯化方法对双温区和单温区扩散炉生长的碳纳米管均适用,为碳纳米管薄膜在平板显示器和气体传感器的应用奠定了基础。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 单温区电阻炉热解法生长并纯化碳纳米管的工艺, 其特征在于, 工艺采用酞菁铁为催化剂, 其升华温度为 $540^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$, 碳纳米管在衬底上的生长温度为 $850^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$; 常压下进行反应, 包括以下步骤:

1) 基底预处理

基底材料为硅片, 分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 15min, 取出凉干;

2) 碳纳米管薄膜生长

①入炉

将准备好的硅片和酞菁铁放置于同一石英舟上, 推入石英管; 其中酞菁铁位于扩散炉右侧开口处以外大于 5cm 处, 酞菁铁、石英基片与药品相距为 4 cm 左右;

②加热

将石英管放置好之后, 通入氩气, 在氩气的保护下开始加热;

③生长

当碳纳米管在衬底上的生长温度达到 $850^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 时, 催化剂酞菁铁的升华温度为 $540^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 时, 通入氢气, 并将石英管逐渐向扩散炉中心位置移动, 推入速度为 1cm/30s, 开始还原生长; 生长完毕, 停氢气, 切断加热电流, 在氩气的保护下降至室温, 取出基片, 基片上有均匀, 浓黑色, 绒状碳纳米管生成;

3) 碳纳米管薄膜纯化

①氧化

将生长出的硅基碳纳米管薄膜样品送入石英管, 在 350°C 的温度下烘干 2h, 在此过程中, 石英管中有空气气流通; 去除碳纳米管薄膜中的无定型碳和有缺陷的碳管;

②酸洗

将氧化过的硅基碳纳米管薄膜在 10% 的稀盐酸中超声波清洗 15min, 再用去离子水超声波清洗 5min, 室温中自然凉干, 去除碳纳米管薄膜中的金属颗粒, 得到直径为 20nm~50nm, 管长几十微米的碳纳米管。

单温区电阻炉热解法生长并纯化碳纳米管的工艺

一、所属技术领域

本发明属于化工技术领域，涉及一种利用单温区电阻炉催化热解法生长并纯化碳纳米管薄膜的工艺。

二、背景技术

目前的生长碳纳米管的工艺中，除有些直流电弧法无需催化剂外，其他方法均需要有催化剂的参与，而催化剂的选取原则是，要以反应中能够形成纳米金属颗粒，金属的种类可以是铁、钴、铜、锰、镍等，其中以铁最为有效。

酞菁铁为酞菁类络合物，其化学式为 $\text{FeC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$ ，Fe 与 C 的原子个数比为 1:32，可以有充分的碳原子参与反应。在升华、热解后，可以在基底上获得均匀分布的纳米铁颗粒，从而可以实现碳纳米管的均匀生长，生长出的碳纳米管垂直与基底，定向排列；可以在不同基底上生长，比如铜等金属材料的基底；纯化工艺可以去除碳纳米管薄膜中的杂质，比如无定型碳、催化剂颗粒和畸形碳管等，纯化过的碳纳米管薄膜具有更强的尖端效应和更好的场发射特性。可以作为场发射平板显示器的阴极和放电型气体传感器的阴极。

三、发明内容

本发明的目的在于，提供一种单温区电阻炉热解法生长并纯化碳纳米管的工艺，该工艺可以为场发射平板显示器、放电型气体传感器的放电阴极、负离子发生器以及多种其它真空微电子器件提供一种实用的阴极制备技术。

为了实现上述目的，本发明所采取的技术方案是，单温区电阻炉热解法生长并纯化碳纳米管的工艺，其特征在于，采用酞菁铁为催化剂，其升华温度为 $540^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ ，碳纳米管在衬底上的生长温度为 $850^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ ；常压下进行反应；

还包括以下步骤：

1) 基底预处理

基底材料为硅片，分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 15min，取出凉干；

2) 碳纳米管薄膜生长

①入炉

将准备好的硅片和酞菁铁放置于同一石英舟上，推入石英管；其中酞菁铁位于扩散炉右侧开口处以外大于 5cm 处，以避免加热过程中药品的提前升华；酞菁铁、石英基片与药品相距为 4 cm 左右；

②加热

将石英管放置好之后，通入氩气，在氩气的保护下开始加热；

③生长

当碳纳米管在衬底上的生长温度达到 850℃~900℃时，催化剂酞菁铁的升华温度为 540℃~550℃时，通入氢气，并将石英管逐渐向扩散炉中心位置移动，推入速度为 1cm/30s，开始还原生长；生长完毕，停氢气，切断加热电流，在氩气的保护下降至室温，取出基片，基片上有均匀，浓黑色，绒状碳纳米管生成；

3) 碳纳米管薄膜纯化：

纯化处理经过两个过程

①氧化

将生长出的硅基碳纳米管薄膜样品送入石英管，在 350℃的温度下烘干 2h，在此过程中，石英管中有空气气流通；经过氧化步骤，可以去除碳纳米管薄膜中的无定型碳和有缺陷的碳管；

②酸洗

将氧化过的硅基碳纳米管薄膜在 10% 的稀盐酸中超声波清洗 15min，再用去离子水超声波清洗 5 分钟，室温中自然凉干，得到直径为 20 至 50 纳米，管

长几十微米的碳纳米管。

本发明的单温区电阻炉热解法生长并纯化碳纳米管的工艺工艺，可以在多种衬底上生长碳纳米管薄膜，可以对连同衬底在内的碳纳米管薄膜进行纯化，该纯化方法对双温区和单温区扩散炉生长的碳纳米管均适用。为碳纳米管薄膜在平板显示器和气体传感器的应用奠定了基础。

四、附图说明

图 1 是碳纳米管在衬底上的生长过程示意图；

图 2 是碳纳米管样品电镜分析照片，其中图 2 (a) 为扫描电镜 (SEM) 分析照片，图 2 (b) 为投射电镜 (TEM) 分析照片，图 2 (c) 为经过两步纯化法处理后的样品照片；

图 3 是碳纳米管纯化前后阴极发射特性对比曲线，其中图 3 (a) 为纯化处理前的样品发射特性曲线，图 3 (b) 为经过两步纯化处理后的样品发射特性曲线。

五、具体实施方式

以下结合附图和发明人给出的实施例对本发明作进一步的详细描述。

依本发明的技术方案，单温区电阻炉热解法生长并纯化碳纳米管的工艺的要求为：

1) 催化剂酞菁铁的升华温度为 540°C ，碳纳米管在衬底上的生长温度为 850°C 。

2) 反应在常压下进行。

本发明的一个具体实施例是，在硅片上生长场发射平板显示器用碳纳米管薄膜。

①基底预处理：

基底清洗：基底材料为硅片，分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 15min，凉干。

②碳纳米管薄膜生长:

I. 入炉: 将准备好的硅片和酞菁铁放置于同一石英舟上, 推入石英管。其中酞菁铁位于扩散炉右侧开口处以外大于 5cm 处, 以避免加热过程中药品的提前升华。酞菁铁, 石英基片与药品相距为 4 cm 左右。如图 1 所示。

II. 加热: 将石英管放置好之后, 通入氩气, 在氩气的保护下开始加热。

III. 生长: 当温度达到要求时, 即图 1 中 A 点温度达到 850°C , B 点温度达到 540°C 时, 通入氢气, 并将石英管逐渐向扩散炉中心位置移动, 推入速度为 1cm/30s, 开始还原生长。生长完毕, 停氢气, 切断加热电流, 在氩气的保护下降至室温, 取出基片, 可观察到基片上有均匀, 浓黑色, 绒状碳纳米管生成。

③碳纳米管薄膜纯化:

纯化处理步骤经过两个过程, 简称为两步纯化法:

第一步, 氧化

将生长出的硅基碳纳米管薄膜样品送入石英管, 在 350°C 的温度下烘干 2h, 在此过程中, 石英管中有空气气流通过; 经过氧化步骤, 可以去除碳纳米管薄膜中的无定型碳和有缺陷的碳管。

第二步, 酸洗

将氧化过的硅基碳纳米管薄膜在 10% 的稀盐酸中超声波清洗 15min, 再用去离子水超声波清洗 5min, 室温中自然凉干; 经过酸洗步骤, 可以去除碳纳米管薄膜中的金属颗粒 (催化剂颗粒)。

3) 样品的电镜分析

图 2 (a) 为扫描电镜 (SEM) 分析照片。SEM 照片中可以看出碳纳米管在基底上的生长状况, 基底上普遍生长出垂直于基底定向生长的碳纳米管束。图 2 (b) 为投射电镜 (TEM) 分析, TEM 电镜照片中可以看到在碳纳米管的顶部和底部都有催化颗粒存在。图 2 (c) 为经过两步纯化法处理后的样品, 可

以看出绝大部分的无定型碳和顶端的金属性的催化剂颗粒均被去除，得到了光滑而透明的碳纳米管；

通过电镜分析，可以得到碳纳米管的相关参数：碳纳米管直径为 20 至 50 纳米，管长几十微米，绝大部分为多壁碳管。

4) 样品的发射特性曲线

阴阳极间距为 150um,

图 3 曲线(a)所示为纯化处理前的样品发射特性，开启电压为 352V，当电压为 550V 时，发射电流为 21uA；

图 3 曲线(b)为经过两步纯化处理后的样品发射特性，开启电压为 172V，当电压为 550V 时，发射电流为 48uA；

可以看出，通过两步纯化处理，样品的开启电压才会大大的降低，场发射开启电场为 1.1V/um。在研制出的电路驱动下，成为碳纳米管场发射显示器样管。经过测试，象素尺寸为 $0.4 \times 0.4 \text{mm}^2$ ，工作电流为 3uA/象素，亮度为 $3.5 \times 10^4 \text{cd/m}^2$ ，连续无故障工作时间为 10000 小时，具有象素尺寸小，亮度高，连续工作时间长等优点，在国内外具有领先水平。

本发明与其它碳纳米管制备工艺相比有如下优点：

- ①在单温区扩散炉中实现多温度点控制的生长；
- ②可以在半导体基底材料和其它金属基底材料上生长；
- ③纯化处理时，无须将碳纳米管从基底上分离下来，可以进行连同基底在内的纯化处理。
- ④对薄膜的生长工艺不进行干预，而是在生长工艺完成后，再对薄膜进行二次处理，对于直接生长的、排列良好的、定向性好的碳纳米管薄膜，可以保持其最初的生长状态；
- ⑤经过纯化工艺后，可以去除碳纳米管的杂质，如无定型碳、催化剂颗粒、有缺陷的碳纳米管等；

⑥纯化工艺考虑到基底材料，以及碳纳米管薄膜与基底的附着力，因而纯化工艺中的温度、时间、酸的浓度都有严格控制；纯化后的碳纳米管薄膜的纯度以及场发射特性大幅度提高，有利于其在 FED 显示器和传感器领域的应用。

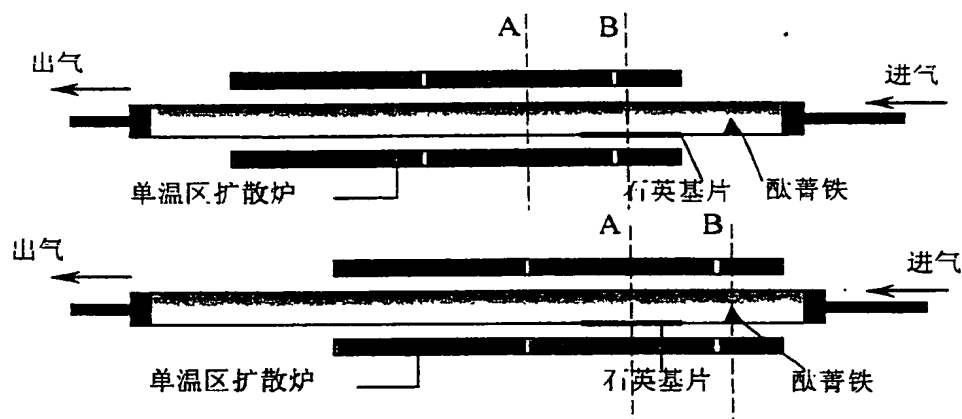


图 1

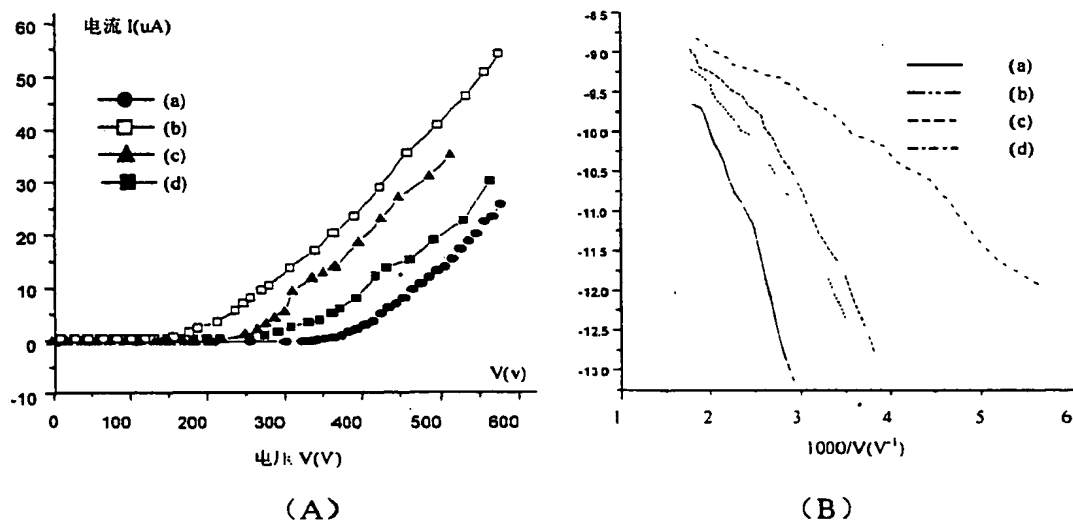
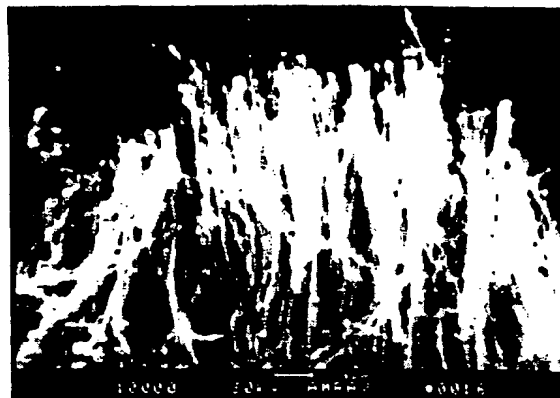
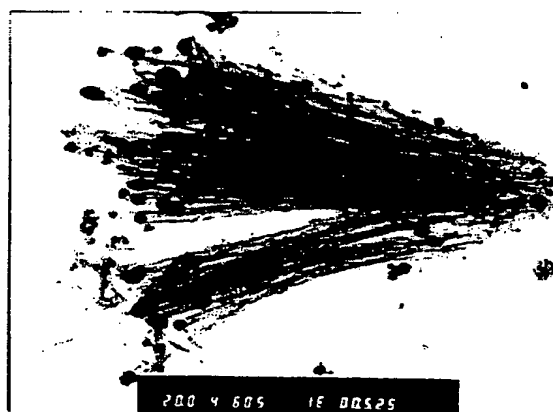


图 3



(a)



(b)



(c)

图 2

1) Substrate pretreatment

The substrate is a silicon chip, and it goes through a sequence of three fifteen-minute ultrasonic cleanings in acetone, anhydrous ethanol and deionized water respectively, and is taken out and dried by way of airing.

2). Growth of carbon nano-tube film

① charging into furnace

The ready to use silicon chip and phthalocyanine iron are put on a railboat which is pushed into a quartz tube; the phthalocyanine iron is placed at least 5cm apart from the right opening of the diffusion furnace so as to avoid advance sublimation of the reagent during heating. The phthalocyanine iron and silicon chip are placed 4cm apart from the reagent.

② heating

Argon gas is provided after the quartz tube is positioned, and the quartz tube is then start to be heated under argon atmosphere.

③ growth

When the temperature for growth at the substrate of the carbon nano-tube reaches 850°C–900°C and the temperature for sublimation of the phthalocyanine iron catalyst reaches 540°C–550°C, hydrogen is provided and the quartz tube is moved gradually at a speed of 1cm/30s to the central portion of the diffusion furnace, and the reduction growth starts whereupon. After the growth is finished, hydrogen supply is stopped, the heating current is cut off and the temperature is reduced under argon atmosphere to room temperature; the substrate is taken out, and the villiform, evenly distributed black carbon nano-tubes can be observed on the substrate.

3) Purification of the carbon nano-tube film:

The purification consists of two steps

① oxidization

The grown carbon nano-tube film on silicon-substrate is put into a quartz tube and is baked at the temperature of 350°C for two hours, and during this process air flows through the quartz tube; the amorphous carbon in the carbon nano-tube film and the defective carbon tubes can be removed after such an oxidization process.

② acid washing

The oxidized carbon nano-tubes on silicon substrate is washed with ultrasonic wave first in 10% diluted hydrochloric acid for 15 minutes then in deionized water for 5 minutes; then the carbon nano-tubes on silicon-substrate is dried naturally by way of airing at the room temperature, the resultant carbon nano-tubes have 20–50 nanometer diameter and tens of micron long.

The single temperature zone resistor furnace pyrolysis method provided by the present invention for growing and purifying carbon nano-tube films is also applicable for growing carbon nano-tube films on different substrates, and it can be used to purify the carbon nano-tube films including the substrate concurrently; such purification process is applicable for carbon nano-tubes grown within both double

temperature zone diffusion furnace and single temperature zone diffusion furnace. This method therefore lays a foundation for application of carbon nano-tube films in flat panel display and gas sensors.

IV. Description of Figures

Fig. 1 is a schematic diagram of the growing process of the carbon nano-tubes on the substrate.

Fig.2 is an electron microscope analysis photograph of sample carbon nano-tubes, wherein Fig. 2(a) is a SEM (Scanning Electron Microscope) analysis photograph, Fig.2(b) is a TEM (Transmission Electron Microscope) analysis photograph, and Fig. 2(c) is a photograph of the sample after being treated with the two-step purification.

Fig. 3 is two comparative curves showing respectively the cathode emission characteristics of the carbon nano-tubes before and after purification, wherein Fig.3 (a) shows separately said characteristics before the purification, Fig.3 (b) shows separately said characteristic after the two-step purification.

V. Embodiments

The invention is now described by way of Examples with reference to the Figures. According to the technical solution of the present invention, the single temperature zone resistor furnace pyrolysis method for growing and purifying carbon nano-tube films has the following technical requirements:

- 1) The sublimation temperature of the phthalocyanine iron catalyst is 540°C, the temperature for growth of the carbon nano-tubes on substrate is 850°C.
- 2) Reactions are carried out under normal pressure.

In a specific embodiment of the present invention, carbon nano-tube film for field emission flat panel display is grown on silicon chips.

① pretreatment of the substrate:

Substrate cleaning: the substrate is a silicon chip, and it is washed with ultrasonic wave in acetone, anhydrous ethanol and deionized water for 15 minutes respectively one after the other; then dried by way of airing .

② growth of the carbon nano-tube film

- a) charging into furnace: The ready to use silicon chip and phthalocyanine iron are put on a railboat which is pushed into a quartz tube subsequently; the phthalocyanine iron is placed at least 5cm apart from the right opening of the diffusion furnace so as to avoid advance sublimation of the reagent during heating. The phthalocyanine iron and silicon chip are placed 4cm apart from the reagent.
- b) Heating: Argon gas is provided after the quartz tube is well positioned, and the quartz tube is then heated under argon atmosphere.
- c) Growing: When the temperature meets the requirement, i.e. when the temperature

of point A in Fig. 1 reaches 850°C, and the temperature of point B in Fig. 1 reaches 540°C, hydrogen is provided and the quartz tube is moved gradually at a speed of 1cm/30s to the central portion of the diffusion furnace, and the reduction growth starts whereupon. After the growth is finished, hydrogen supply is stopped, the heating current is cut off and the temperature is reduced under argon atmosphere to room temperature; the substrate is taken out, and the villiform, evenly distributed black carbon nano-tubes can be observed on the substrate..

③ Purification of the carbon nano-tube film:

The purification comprises two steps, and such a process is named "a two-step purification"

Step 1: oxidization

The grown carbon nano-tube film on silicon-substrate is put into a quartz tube and baked at the temperature of 350°C for two hours, and during this process air flows through the quartz tube; the amorphous carbon in the carbon nano-tube film as well as the defective carbon tubes can be removed after such an oxidization process.

Step 2: acid washing

The oxidized carbon nano-tubes on silicon substrate is washed with ultrasonic wave first in 10% diluted hydrochloric acid for 15 minutes then in deionized water for 5 minutes; then the carbon nano-tubes on silicon-substrate is dried naturally by way of airing at the room temperature; after such an acid washing, the metallic particles (catalyst particles) in the carbon nano-tube films are removed.